

<p>84-283189/46 BASF AG 06.05.83-DE-316593 (08.11.84) C08g-63/76 C08g-65/32 C09d-03/64 Polyester or polyether acrylate or methacrylate prodn. - by esterification followed by reaction of residual acrylic or methacrylic acid with polyepoxide cpd.</p>	<p>A14 (A28) BADI 06.05.83 DE 3316-593-A C08g-63/76 C08g-65/32 C09d-03/64</p>	<p>095</p>
<p>C84-120153 <b>PRODUCTION CLAIMED</b> (Meth)acrylate esters (I) of satd. polyesters (opt. contg. ether gps.) or polyethers contg. at least 2 OH gps. per mol. and having a no.-av. molecular wt. of 400-4000 are prep'd. by reacting the polyester or polyether with 100-150 mole% (based on OH gps.) of (meth)acrylic acid in the presence of an acid catalyst, at least one water-azeotropic hydrocarbon and a small amt. of a polymerisation inhibitor. The reaction is effected at elevated temp. with azeotropic H<sub>2</sub>O removal. The hydrocarbon is then distd. off, the catalyst neutralised, and the residual (meth)acrylic acid reacted with an epoxide (II) contg. at least 2 epoxy gps. per mol. in an amt. equiv. to the acid no. until the acid no. is no more than 5 mg KOH/g.</p>	<p>A(5-E1, 5-H1, 10-E7B, 11-C2B, 12-B1) (I) are useful for prodn. of radiation-curable coating compsns., e.g. lacquers which harden rapidly under UV or electron beams. <b>ADVANTAGES</b> Treatment with (II) eliminates laborious washing (cf. FR2029567, DE2838691 and DE3106570) or vacuum distn. (cf. EP 2866). Polyesters or polyethers with low OH functionality can be used (cf. EP 54105), giving prods. with low viscosity and low water sensitivity. <b>MORE SPECIFICALLY</b> The polyester or polyether has an OH functionality of 2-3. Pref. at least 85 (esp. 90-95)% of the OH gps. are esterified with (meth)acrylic acid. The catalyst is neutralised with a tert. amine or an aq. alkali (ne earth) metal hydroxide soln. The residual (meth)acrylic acid is reacted with a tri-epoxide, esp. pentaerythritol triglycidyl ether, in the presence of thiodiglycol, the prod. making up 5-25 wt.-% of the total esterification prod. mixt. (16pp367PADwgNo0/0).</p>	<p>DE3316593-A</p>
<p>USE</p>		

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
11 **DE 33 16 593 A 1**

21 Aktenzeichen: P 33 16 593.9  
22 Anmeldetag: 6. 5. 83  
43 Offenlegungstag: 8. 11. 84

61 Int. Cl. 3:  
**C 08 G 63/76**

C 08 G 65/32  
C 08 G 65/48  
C 09 D 3/84  
C 09 D 3/80

DE 33 16 593 A 1

71 Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:  
Schornick, Gunnar, Dr., 6719 Neuleiningen, DE;  
Büthe, Ingolf, Dr., 6737 Böhl-Ingelheim, DE; Jacobi,  
Manfred, Dr., 6710 Frankenthal, DE; Lenz, Werner,  
Dr., 6702 Bad Dürkheim, DE; Lehnerer, Wolfgang,  
Dr., 6710 Frankenthal, DE

Behördenempfang

54 **Verfahren zur Herstellung von (Meth)-acrylsäureestern und deren Verwendung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure, wobei man Polyester bzw. Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und durchschnittliche Molekulargewichte zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol-%, bezogen auf die OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure, oder Methacrylsäure säurekatalysiert verestert, das dabei entstehende Wasser azeotrop entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit einer mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung umsetzt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte eignen sich insbesondere für strahlungshärtbare Überzugsmassen.

05.05.83

3316593

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/36505

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, oder Polyether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, wobei diese Polyester oder Polyether durchschnittliche Molekulargewichte  $\bar{M}_n$  zwischen 400 und 4000 aufweisen, mit 100 bis 150 Mol.%, bezogen auf die OH-Gruppen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure oder Methacrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysators und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet sowie geringer Mengen eines Polymerisationsinhibitors unter azeotroper Entfernung des entstehenden Wassers bei erhöhter Temperatur verestert, nach der Veresterung den Kohlenwasserstoff destillativ entfernt und nach Neutralisation des Veresterungskatalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit einer der Säurezahl äquivalenten Menge einer mindestens zwei Epoxygruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbindung bis zu einer Säurezahl  $\leq 5$  mg KOH/g umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester oder Polyether solche verwendet, die eine OH-Funktionalität zwischen 2 und 3 aufweisen.

05.05.83

3316593

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 0050/36505

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxylgruppen der gesättigten, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltenden Polyester oder Polyether zu mindestens 85, vorzugsweise 90 bis 95 % mit Acrylsäure oder Methacrylsäure verestert werden.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Neutralisation des Veresterungskatalysators tertiäre Amine oder wäßrige Lösungen von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden verwendet werden.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zur Umsetzung der restlichen Acryl- oder Methacrylsäure eine Epoxidverbindung mit drei Epoxy-gruppen pro Molekül verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Epoxidverbindung der Triglycidylether des Pentaerythrits verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für die Umsetzung der restlichen Acrylsäure oder Methacrylsäure Thiodiglykol als Katalysator verwendet wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Umsetzungsprodukt der restlichen Acrylsäure oder Methacrylsäure mit der Epoxidverbindung in einer Menge von 5 bis 25 Gew.% der Gesamtmenge des Veresterungsproduktgemisches erhalten wird.

05.05.83

3316593

BASF Aktiengesellschaft

- 3 -

O.Z. 0050/36505

9. Verwendung der nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche hergestellten Produkte in strahlungshärtbaren Überzugsmassen.

5

10

h

15

20

25

30

35

05.05.83

3316593

BASF Aktiengesellschaft

4

O.Z. 0050/36505

Verfahren zur Herstellung von (Meth)-acrylsäureestern und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure mit hydroxylgruppenhaltigen Polyestern oder Polyethern und deren Verwendung zur Herstellung strahlungshärtbarer Überzugsmassen, z.B. in Lack-Formulierungen, welche durch UV- bzw. Elektronenstrahlen schnell gehärtet werden können.

10

Mit aktinischer Strahlung härtbare Bindemittel auf Basis von linearen oder verzweigten Polyestern sind bekannt, z.B. aus FR-A 2 029 567, DE-OS 28 38 691, DE-OS 31 06 570, EP-A 2866 und EP-A 54105. In allen diesen Fällen werden die für die Polymerisation erforderlichen Doppelbindungen durch Umsetzung der Hydroxylgruppen von linearen oder verzweigten Polyestern mit (Meth-)Acrylsäure eingeführt.

Die Schwierigkeit besteht in der Entfernung der nicht umgesetzten Acrylsäure aus dem Reaktionsgemisch. Hierzu sind beispielsweise komplizierte Waschvorgänge notwendig, wie sie in der FR-A 2 029 567, der DE-OS 28 38 691 und der DE-OS 31 06 570 vorgeschlagen werden. Einen anderen Weg beschreibt die EP-A 2866, wonach zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches eine Vakuumdestillation durchgeführt wird. Eine weitere Möglichkeit wird in der EP-A 54105 aufgezeigt. Nach dem Veresterungsschritt wird die restliche Acrylsäure mit einer der Säuremenge äquivalenten Menge einer Mono- oder Diepoxidverbindung unter Verwendung von Triphenylphosphin als Katalysator umgesetzt. Die Tatsache, daß die zur Veresterung eingesetzte Acrylsäure im Unterschuß vorliegt (max. 90 Mol.%, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesters) und zusätzlich nur teilweise in dieser ersten Stufe umgesetzt wird, setzt die Verwendung von Polyesterolen mit einer höheren Anzahl an Hydroxylgruppen

35

05.05.83

3316593

5

BASF Aktiengesellschaft

- 2 -

O.Z. 0050/36505

pen voraus. Diese Maßnahmen führen sowohl beim Ausgangs-  
polyester als auch bei dem daraus hergestellten Polyester-  
acrylat zu höheren Produktviskositäten.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren  
zur Herstellung von Estern der (Meth)-acrylsäure mit hy-  
droxylgruppenhaltigen Polyestern oder Polyethern aufzuzei-  
gen, das die oben geschilderten Nachteile der Verfahren  
des bekannten Standes der Technik nicht aufweist und ins-  
10 besondere hinsichtlich benötigter Cycluszeit und Ausnut-  
zung der Einsatzstoffe deutliche Vorteile zeigt und mög-  
lichst universell verwendbar ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren  
15 zur Herstellung von Estern der Acryl- oder Methacrylsäure  
mit hydroxylgruppenhaltigen organischen Verbindungen, das  
dadurch gekennzeichnet ist, daß man gesättigte, gegebenen-  
falls Ethergruppen enthaltende Polyester, die mindestens 2  
freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten, oder Poly-  
20 ether, die mindestens 2 freie Hydroxylgruppen pro Molekül  
enthalten, wobei diese Polyester oder Polyether durch-  
schnittliche Molekulargewichte  $\bar{M}_n$  zwischen 400 und 4000  
aufweisen, mit 100 bis 150 Mol.%, bezogen auf die OH-Grup-  
pen des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure oder Meth-  
25 acrylsäure in Gegenwart eines sauren Veresterungskatalysa-  
tors und mindestens eines Kohlenwasserstoffs, der mit Was-  
ser ein azeotropes Gemisch bildet sowie geringer Mengen  
eines Polymerisationsinhibitors unter azeotroper Entfer-  
nung des entstehenden Wassers bei erhöhter Temperatur ver-  
30 estert, nach der Veresterung den Kohlenwasserstoff destil-  
lativ entfernt und nach Neutralisation des Veresterungs-  
katalysators die restliche Acryl- oder Methacrylsäure mit  
einer der Säurezahl äquivalenten Menge einer mindestens  
zwei Epoxidgruppen pro Molekül aufweisenden Epoxidverbin-  
35 dung bis zu einer Säurezahl  $\leq 5$  mg KOH/g umsetzt.

05.05.83

3316593

BASF Aktiengesellschaft

6  
- 8 -

O.Z. 0050/36505

Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden die Nachteile der zuvor genannten Verfahren des bekannten Standes der Technik vermieden. So lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise auch solche Polyester- und Polyetheracrylate herstellen, bei denen aufgrund ihrer Polarität ein Auswaschen der überschüssigen Acrylsäure mit Wasser oder wäßrigen Lösungen wegen irreversibler Emulsionsbildung nicht möglich ist. Da der Umsatz der Hydroxylgruppen der Polyester bzw. Polyether mit (Meth)-acrylsäure im allgemeinen größer als 85 %, vorzugsweise größer als 90 % ist, sind Funktionalitäten  $\leq 3$ , d.h. maximal 3 OH-Gruppen pro Polyolmolekül im allgemeinen ausreichend, um mit den erfindungsgemäßen Produkten hohe Härtungsgeschwindigkeiten bei gleichzeitig guter Kratzfestigkeit der Überzüge zu erzielen. Der geringe Anteil an nichtumgesetzten Hydroxylgruppen führt außerdem zu niedrigviskosen Bindemitteln und verringert die Wasserempfindlichkeit der daraus hergestellten Überzüge. Damit verbunden ist auch ein geringer Monomerenbedarf, um die gewünschten Verarbeitungsviskositäten einzustellen.

Zu den für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden einzelnen Komponenten ist folgendes auszuführen:

Als gesättigte, gegebenenfalls Ethergruppen enthaltende Polyester bzw. Polyether, die mindestens zwei freie Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten und die durchschnittliche Molekulargewichte  $M_n$  zwischen 250 und 4000, vorzugsweise zwischen 450 und 2000 aufweisen, eignen sich die üblichen.

Derartige hydroxylgruppenhaltige Polyester können z.B. in üblicher Weise durch Veresterung von Dicarbonsäuren mit Diolen und Triolen hergestellt werden. Die Umsetzung kann dabei in Substanz oder in Gegenwart eines Schleppmittels



05.05.63

3316593

BASF Aktiengesellschaft

- 7 -

O.Z. 0050/36505

erfolgen. Die Ausgangsstoffe für solche hydroxylgruppenhaltige Polyester (= Polyesterole) sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt können als Dicarbonsäuren Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, o-Phthalsäure, deren Isomere und Hydrierungsprodukte sowie veresterbare Derivate, wie Anhydride oder Dialkylester der genannten Säuren eingesetzt werden. Als Dirole kommen vorzugsweise in Betracht Ethylenglykol, Propylenglykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol sowie Polyglykole vom Typ des Ethylenglykols und Propylenglykols.

Als Triole sind in erster Linie Trimethylolpropan und Glycerin zu nennen.

Zu den erfindungsgemäß einzusetzenden Polyesterolen zählen auch Polycaprolactondiole und -triole, deren Herstellung dem Fachmann ebenfalls bekannt ist.

Als hydroxylgruppenhaltige Polyether (= Polyetherole) kommen z.B. solche in Frage, welche nach bekannten Verfahren durch Umsetzung von zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen mit verschiedenen Mengen an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid erhalten werden können. Bei den Ethylenglykol/Propylenglykol-Mischkondensationsprodukten kann die Umsetzung zweckmäßigerweise so gesteuert werden, daß endständig überwiegend primäre Hydroxylgruppen entstehen. Desgleichen sind auch Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans oder Butylenoxyds verwendbar. Das durchschnittliche Molekulargewicht  $\bar{M}_n$  der Polyetherole soll wie bei den Polyesterolen zwischen 400 und 4000, vorzugsweise zwischen 450 und 2000 liegen.

Die hydroxylgruppenhaltigen Polyester bzw. Polyether werden mit 100 bis 150 Mol.%, bezogen auf die Hydroxylgruppen

05.05.63

3316593

BASF Aktiengesellschaft

- 8 -

O.Z. 0050/36505

des Polyesters bzw. Polyethers, Acrylsäure und/oder Meth-  
acrylsäure versetzt und in Gegenwart eines sauren Vereste-  
rungskatalysators, wie z.B. Schwefelsäure oder p-Toluolsul-  
fonsäure, sowie in Gegenwart eines Kohlenwasserstoffs, der  
5 mit Wasser ein azeotropes Gemisch bildet, bis zu einem  
Umsatz von mindestens 85 %, vorzugsweise 90 bis 95 %, der  
Hydroxylgruppen des Polyesters bzw. Polyethers wie üblich,  
beispielsweise bei 60 bis 140°C verestert. Das gebildete  
Reaktionswasser wird azeotrop entfernt. Als Schleppmittel  
10 geeignete Kohlenwasserstoffe sind aliphatische und aroma-  
tische, z.B. Alkane und Cycloalkane, wie n-Hexan, n-Heptan  
und Cyclohexan, Aromaten wie Benzol, Toluol und die Xylol-  
-Isomeren, und sog. Spezialbenzine, welche Siedegrenzen  
zwischen 70 und 140°C aufweisen. Das eingesetzte Lösungs-  
15 mittel wird nach der Veresterung, gegebenenfalls unter  
vermindertem Druck, aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Zur Vermeidung einer vorzeitigen Polymerisation wird die  
Veresterung der Hydroxylgruppen des Polyols mit der un-  
20 gesättigten Säure zweckmäßigerweise in Gegenwart geringer  
Mengen von Inhibitoren durchgeführt. Dabei handelt es sich  
um die üblichen, zur Verhinderung einer thermischen Poly-  
merisation verwendeten Verbindungen, z.B. vom Typ des  
Hydrochinons, der Hydrochinommonoalkylether, des 2,6-Di-  
25 -t-butylphenols, der N-Nitrosoamine der Phenothiazine oder  
der Phosphorigsäureester. Sie werden im allgemeinen in  
Mengen von 0,001 bis 2,0 %, vorzugsweise in Mengen von  
0,005 bis 0,5 %, bezogen auf die Summe von Polyol und  
(Meth)acrylsäure, eingesetzt.

30 Nach der Veresterung wird das Lösungsmittel, d.h. der Koh-  
lenwasserstoff, aus dem Reaktionsgemisch destillativ, gege-  
benenfalls unter vermindertem Druck, entfernt. Der Ver-  
esterungskatalysator wird in geeigneter Weise neutrali-  
35 siert, z.B. durch Zusatz von tertiären Aminen oder Alkali-

000000

3316593

BASF Aktiengesellschaft

g  
- 8 -

O.Z. 0050/36505

hydroxyden, bevor die Reaktionsmischung mit einer der Säurezahl äquivalenten Menge einer Polyepoxidverbindung versetzt wird. Die Umsetzung der restlichen (Meth)acrylsäure mit der Polyepoxidverbindung erfolgt im allgemeinen bei 90 bis 130, vorzugsweise bei 100 bis 110°C bis zu einer Säurezahl von  $\leq 5$  mg KOH/g.

Im Hinblick auf eine gute Lagerstabilität der auf diese Weise erhaltenen Reaktionsprodukte hat sich eine Katalysierung mit stickstoffhaltigen Verbindungen wie z.B. tert. Aminen oder mit Lewis-Basen vom Typ des Thiodiglykols als besonders vorteilhaft erwiesen.

Als Epoxidverbindungen mit mindestens zwei, vorzugsweise drei, Epoxidgruppen pro Molekül kommen z.B. in Betracht epoxidierte Olefine, Glycidylester von gesättigten oder ungesättigten Carbonsäuren oder Glycidylether aliphatischer oder aromatischer Polyole. Bevorzugt sind Epoxidverbindungen mit durchschnittlich drei Epoxidgruppen/Molekül. Derartige Produkte werden im Handel in großer Zahl angeboten. Besonders bevorzugt sind Polyglycidylverbindungen von Bisphenol A-Typ und Glycidylether mehrfunktioneller Alkohole, z.B. des Butandiols, des Glycerins und des Pentaerythrits. Beispiele für derartige Polyepoxidverbindungen sind <sup>®</sup>Epikote 812 (Epoxidwert: ca. 0,67) und Epikote 828 (Epoxidwert: ca. 0,53) und Epikote 162 (Epoxidwert: ca. 0,61) der Firma Shell.

Durch den sehr hohen Veresterungsgrad von vorzugsweise >95 %, bezogen auf die Hydroxylgruppen des Polyesterols bzw. Polyetherols, weisen die erfindungsgemäß hergestellten Produkte eine geringe Viskosität auf. Über die nach der Entfernung des Lösungsmittels im Veresterungsgemisch verbleibende Acrylsäuremenge läßt sich aufgrund der stöchiometrischen Umsetzung mit den Polyglycidylverbindun-

05.05.55

3316593

BASF Aktiengesellschaft

10  
- 7 -

O.Z. 0050/36505

gen der Epoxidacrylatanteil variieren. Auf diese Weise und zusätzlich durch Auswahl entsprechender Polyepoxidverbindungen kann man die Eigenschaften des entstehenden Bindemittels gezielt variieren.

5

10

15

Die erfindungsgemäß hergestellten Polyolacrylate werden zur Verarbeitung im allgemeinen mit weiteren, aus der Strahlungshärtung bekannten, monomeren Acrylesterverbindungen versetzt. Beispielhaft seien lediglich genannt 4-t-Butylcyclohexylacrylat, Phenoxyethylacrylat, Hexandioldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat und Trimethylolpropantriacyrat. Die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Überzugsmittel werden zweckmäßigerweise entweder durch Elektronenstrahlen oder nach Zusatz von Photoinitiatoren durch UV-Strahlen vernetzt und ergeben Filme mit Eigenschaften, die den Anforderungen der Praxis voll gerecht werden.

20

Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Bei den in den Beispielen genannten Teilen und Prozentsen handelt es sich, soweit nicht ausdrücklich anders angegeben, um Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente.

#### Herstellung der Polyesterole

25

30

Gemäß der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzungen werden die Komponenten auf 160°C aufgeheizt. Anschließend wird die Temperatur stufenweise auf 210°C gesteigert und die Veresterung unter Anlegen von Vakuum solange fortgeführt, bis eine Säurezahl <1,5 mg KOH/g erreicht ist.

35

05.05.63

3316593

BASF Aktiengesellschaft

11  
- 8 -

O.Z. 0050/36505

Tabelle 1

		Polyesterole			
		PES I	PES II	PES III	PES IV
5	Adipinsäure (Teile)	780	1080	876	745
	Phthalsäureanhydrid "	420	548	444	503
	Ethylenglykol "	600	803		
	Neopentylglykol "			936	
	Hexandiol-1,6 "				1003
10	Trimethylolpropan "	560	496	603	570
SZ [mg KOH/g]		0,6	0,7	0,9	1,3
OHZ [mg KOH/g]		320	270	270	246

15 Herstellung der Polyesteracrylate

Die Komponenten werden in den in Tabelle 2 angegebenen Anteilen zusammengegeben und auf 100 bis 110°C aufgeheizt. Es wird solange das Reaktionswasser ausgekreist, bis die  
20 angegebene Menge erreicht ist. Anschließend wird das Schleppmittel bei vermindertem Druck (etwa 50 mbar) abgezogen. Dann neutralisiert man den Veresterungskatalysator mit einem tertiären Amin, setzt die der bestimmten Säurezahl äquivalente Epoxidmenge und den Katalysator zu. Wird  
25 ein Alkalihydroxid zur Neutralisation verwendet, so wird die entsprechende wäßrige oder alkoholische Lösung vor dem Abzug des Lösungsmittels zugesetzt. Die Umsetzung des Epoxids mit der überschüssigen Acrylsäure wird bei  
ca. 110°C bis zum Erreichen einer Säurezahl < 5 mg KOH/g  
30 durchgeführt.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7
verwendetes Polyesterol	PES I	PES II	PES I	PES II	PES II	PES III	PES IV
Polyesterol (Teile)	1250	1250	1380	1200	1360	1400	1400
Acrylsäure	582	582	623	490	518	534	495
Cyclohexan	916	916	1002	850	939	967	945
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5,5	5,5	6	5,1	5,6	5,8	5,7
MEHQ	1,8	1,8	2,0	1,7	1,9	1,9	1,9
R <sup>*</sup> Kerobit TBK	0,9	0,9	1,0	0,8	0,95	0,95	0,95
Phenothiazin	0,04	0,04	0,05	0,04	0,05	0,05	0,05
NaOH (10 %ige ethan. Lösung)	-	-	49,1		46	47,3	46,5
SZ [mg KOH/g]	44	47	38	31	38	40	34
DMEA (Teile)	10,5	10,5	-	9,7	-	-	-
PTGE	192	-	-	126	-	-	-
R <sup>*</sup> Epikote 812	-	199	-	-	-	-	-
Epikote 828	-	-	230	-	227	246	195
Thiodiglykol	1	1	10,2	2,5	10	10,4	19
SZ [mg KOH/g]	2,6	2,0	4	3,5	3,2	2,6	5
23°C	47,5	27,5	24,9	41,3	24,4	26,2	4,3

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7.  
 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14.

MEHQ = Hydrochinonmonomethylether

DMEA = Dimethylethanolamin

PTGE = Pentaerythrittriglycidylether

05.05.63

3316593

BASF Aktiengesellschaft

13  
- 10 -

O.Z. 0050/36505

Beispiel 8

712 Teile Adipinsäure, 180,5 Teile Phthalsäureanhydrid,  
969 Teile Diethylenglykol, 465 Teile Cyclohexan, 6,65 Teil-  
5 le Schwefelsäure und 1,9 Teile hypophosphorige Säure wer-  
den zusammengegeben und aufgeheizt. Nachdem 170 Teile Was-  
ser ausgekreist sind, werden 528 Teile Acrylsäure, 271 Teil-  
le Cyclohexan, 2,1 Teile Methylhydrochinonmonomethylester,  
1,05 Teile Kerobit TBK und 0,07 Teile Phenothiazin zuge-  
10 setzt. Anschließend wird weiter Wasser ausgekreist  
(130 Teile in 10 Stunden). Nach destillativer Entfernung  
des Lösungsmittels weist das Reaktionsgemisch eine Säure-  
zahl von 41 mg KOH/g auf. Es werden nun 12,7 Teile Di-  
methylethanolamin, 228 Teile PTGE und 9,1 Teile Thiodigly-  
15 kol zugegeben und die Reaktion bei 105 bis 110°C fortge-  
führt. Nach 5 Stunden ist eine SZ von 4,5 mg KOH/g er-  
reicht. Die Viskosität  $\eta_{23^\circ\text{C}}$  beträgt 1,7 Pas.

nachträglich geändert
--------------------------

Vergleichsbeispiel

20 Das Polyesterol und das entsprechende Acrylat werden auf  
die in Beispiel 8 beschriebene Weise hergestellt. Dann  
wird folgendermaßen weiterverfahren: Zur Neutralisation  
des Veresterungskatalysators werden 54,3 Teile einer  
25 10 %igen ethanolischen NaOH-Lösung zugegeben, 1 Stunde am  
Rückfluß erhitzt und dann das Lösungsmittel abgezogen. An-  
schließend werden aufgrund der Säurezahl von 40 mg KOH/g  
257 Teile Epikote 828 und 25 Teile Thiodiglykol zugegeben.  
Man läßt bei 110°C reagieren und erhält eine Säurezahl von  
30 3,7 mg KOH/g. Die Viskosität beträgt 1,12 Pas.

05.05.83

3316593

BASF Aktiengesellschaft

<sup>14</sup>  
- 11 -

O.Z. 0050/36505

Prüfung der Lackeigenschaften

Die gemäß den Beispielen hergestellten Produkte werden nach Verdünnen auf Verarbeitungsviskosität und Zusatz  
5 eines Photoinitiators bzw. einer Photoinitiatorkombination in einer 100  $\mu$ -Schicht (= Naßfilmstärke) auf Glas aufgetragen und in einem Abstand von ca. 10 cm an einer Quecksilbermitteldrucklampe mit einer Leistung von 80 W/cm vorbeigeführt. Die Bestrahlung erfolgt unter Luft. Der in Ta-  
10 belle 3 für die Reaktivität angegebene Zahlenwert gibt diejenige Bandgeschwindigkeit an, bei der ein kratzfester Überzug erzielt wird.

15

20

25

30

35



3316593

Tabelle 3: Lackprüfungen

Polyesteracrylat hergestellt nach Beispiel	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	Vgl.- bei- spiel
HDA2	100	100	100	100	100	100	100	100	100
TPGDA	65	65	55	65	59	50	31	17	9
BDK	-	90	-	-	-	-	-	-	-
BZ	1,65	1,95	1,55	1,65	1,59	1,5	1,31	1,17	1,09
MDEA	3,3	3,8	3,1	3,3	3,18	3,0	2,62	2,34	2,18
Auslaufzeit (DIN 4, 23°C)	4,95	5,85	4,65	4,95	4,77	4,5	3,93	3,51	3,27
Reaktivität (m/min)	100	98	100	85	100	95	98	100	100
Pendelhärte (DIN 53 157)	65	45	55	65	55	40	35	40	<5
	42	29	32	38	31	34	31	42	-

HDA 2 = Hexandioldiacrylat  
 TPGDA = Tripropylenglykoldiacrylat  
 BDK = Benzildimethylketal  
 BZ = Benzophenon  
 MDEA = Methyl-diethanolamin

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**